



Europäisches Patent  
European Patent Office  
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer: **0 395 912 A1**

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 90106639.9

Int. Cl.<sup>5</sup>: **C01G 25/02, C04B 35/48, C04B 35/49**

Anmeldetag: 06.04.90

Priorität: 02.05.89 CH 1666/89

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
07.11.90 Patentblatt 90/45

Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK FR GB IT LI NL SE

Anmelder: **LONZA AG**  
Gampel/Wallis Geschäftsleitung Basel  
CH-4002 Basel(CH)

Erfinder: Michel, Beatrice  
Bad. Bahnhofstrasse 23  
CH- Neuhausen am Rheinfall(CH)  
Erfinder: Mosimann, Karl  
Oberberg 2  
CH- Beringen (Schaffhausen)(CH)  
Erfinder: Hofmann, Heinrich, Dr.  
Schlossgasse 26  
CH- Andelfingen (Zürich)(CH)  
Erfinder: Overturf, Dale  
Ausserdorf 273  
CH- Hallau (Schaffhausen)(CH)

Vertreter: von Fünér, Alexander, Dr. et al  
Patentanwälte v. Fünér, Ebbinghaus, Finck  
Mariahilfplatz 2 & 3  
D-8000 München 90(DE)

**Sinterfähiges Zirkonoxidpulver und Verfahren zu seiner Herstellung.**

Beschrieben wird ein sinterfähiges Pulver aus Zirkondioxid und im Kristallgitter des Zirkondioxids eingebauten Zusätzen aus der Gruppe der Oxide von Titan, Tantal, sowie gegebenenfalls Magnesium, Aluminium, Scandium, Yttrium und Seltenen Erden. Das sinterfähige Pulver wird durch gemeinsames Ausfällen von Zirkonhydroxid und den Hydroxiden und/oder Oxidhydraten der Zusätze aus im wesentlichen wässriger Lösung, Trocknen und Kalzinieren erhalten. Hydrolyseempfindliche Ausgangsmaterialien, wie beispielsweise  $TiCl_4$ , werden in Form ihrer Reaktionsprodukte mit mehrwertigen Alkoholen, wie beispielsweise Ethylenglycol, eingesetzt.

EP 0 395 912 A1

## Sinterfähiges Zirkonoxidpulver und Verfahren zu seiner Herstellung

Zur Herstellung von Keramik aus teilstabilisiertem (PSZ) oder tetragonalem (TZP) Zirkonoxid werden Pulver aus Zirkondioxid mit Stabilisator- und/oder Legierungszusätzen benötigt, welche diese Zusätze in möglichst homogener Verteilung enthalten. Dies kann beispielsweise dadurch erreicht werden, dass man aus einer wässrigen Zirkonsalzlösung, die ausserdem noch Salze der gewünschten Legierungselemente enthält, die Hydroxide bzw. Oxidhydrate des Zirkons und der Legierungselemente gemeinsam ausfällt, trocknet und kalzinert. Als Stabilisatorzusatz ist dabei vor allem Yttriumoxid gebräuchlich, das in dem auf die oben beschriebene Weise erhältliche Pulver homogen gelöst ist und üblicherweise in einer Konzentration von ca. 3 mol% (ca. 5-6 Gew.%), vorliegt.

Die aus diesem Pulver hergestellte Keramik weist zwar bei Normaltemperatur gute mechanische Eigenschaften auf, zeigt jedoch bei längerer Einwirkung von Temperaturen zwischen 100 und 400 °C einen starken Festigkeitsabfall durch Umwandlung in die monokline Modifikation.

Es ist daher wünschenswert, sinterfähige Zirkonoxidpulver zur Verfügung zu haben, die andere Stabilisator- oder Legierungselemente enthalten, welche diesen unerwünschten Festigkeitsabfall verhindern oder verzögern.

Die Anwendung des Verfahrens der gemeinsamen Ausfällung aus wässrigen Lösungen war bei einigen potentiellen Stabilisator- oder Legierungselementen jedoch bisher nicht möglich, weil die zur Verfügung stehenden Salze dieser Stabilisator- oder Legierungselemente in wässriger Lösung nicht hinreichend stabil waren. Hier sind besonders  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{TaCl}_5$  zu nennen, die mit Wasser sofort hydrolysieren. Diese Schwierigkeit wurde bisher dadurch umgangen, dass anstelle der Halogenide die entsprechenden Alkoxide eingesetzt wurden, die in kontrollierbarer Weise hydrolysiert werden können. Wegen der im Vergleich zu den Chloriden wesentlich höheren Preise dieser Alkoxide ist dieser Weg jedoch mit hohen Kosten verbunden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, sinterfähige Zirkonoxidpulver mit einer grossen Auswahl an Stabilisator- und Legierungszusätzen, welche möglichst homogen verteilt sein sollten, zur Verfügung zu stellen und ein wirtschaftliches Verfahren zu deren Herstellung ohne Verwendung von Alkoxiden aufzuzeigen.

Erfindungsgemäss wird diese Aufgabe durch das Pulver nach Patentanspruch 1 und das Verfahren gemäss Patentanspruch 10 gelöst.

Das erfindungsgemässe sinterfähige Pulver enthält als Legierungsbestandteile wenigstens ein Oxid aus der Gruppe Titandioxid und Tantaloxid im Kristallgitter des Zirkondioxids eingebaut, liegt also in Form von Mischkristallen vor. Diese höchstmögliche Homogenität der Verteilung ist aus den Röntgenbeugungsdiagrammen ersichtlich, die keine Beugungslinien erkennen lassen, welche auf zusätzliche kristalline Phasen zurückzuführen wären, sondern eine signifikante, in der Regel linear vom Gehalt an Legierungsbestandteilen abhängige Verschiebung der Beugungslinien des tetragonalen und/oder monoklinen Zirkondioxids aufweisen. Dies ist ein eindeutiger Beweis für eine Veränderung der Gitterkonstanten durch Mischkristallbildung. Ausser den beiden obengenannten Oxiden können die erfindungsgemässen Pulver noch weitere Oxide als Stabilisator- oder Legierungselemente enthalten. Solche Zusätze sind beispielsweise Oxide von Magnesium, Aluminium, Scandium, Yttrium oder der Seltenen Erden (Lanthan und Lanthaniden). Die Verwendung dieser Zusätze, sowohl einzeln als auch in Kombinationen, als Stabilisator- oder Legierungselemente für Zirkondioxid ist an sich bekannt, in den erfindungsgemässen Pulvern sind auch diese weiteren Zusätze im Kristallgitter des Zirkonoxids eingebaut.

Zweckmässig sind die Zusätze in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 50 Gew.% vorhanden, so dass das Pulver entsprechend einen Zirkondioxidgehalt von 50 bis 99,9 Gew.% aufweist. Vorzugsweise beträgt die Konzentration der Zusätze 90 bis 100% der maximalen Löslichkeit. Die maximale Löslichkeit kann durch Bestimmung der Gitterkonstanten der Mischkristalle mittels Röntgenbeugung bestimmt werden. Mit zunehmender Konzentration ändern sich die Gitterkonstanten bis zum Erreichen der maximalen Löslichkeit mehr oder weniger linear, bei deren Ueberschreitung bleiben sie konstant und es treten neue Phasen auf. In der Tabelle 1 sind die Gitterkonstanten einiger erfindungsgemässer legierter Pulver im Vergleich mit denen des reinen Zirkonoxids aufgeführt.

Tabelle 1

	Phase	a[Å]	b[Å]	c[Å]	$\beta$ [°]
ZrO <sub>2</sub> <sup>*)</sup>	m	5,1477	5,2030	5,3156	99,23
ZrO <sub>2</sub> <sup>*)</sup>	t	5,12	(5,12)	5,25	(90)
ZrO <sub>2</sub> + 10 Gew.% TiO <sub>2</sub>	m	5,1193	5,1602	5,3247	98,812
ZrO <sub>2</sub> + 10 Gew.% TiO <sub>2</sub> + 2,5 Gew.% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	t	5,0655	(5,0655)	5,1948	(90)
m = monoklin					
t = tetragonal					

\*) nach ASTM-Kartei Nr. 13-307

\*\*) nach ASTM-Kartei Nr. 17-923

Das erfindungsgemässe sinterfähige Pulver wird zweckmässig durch gemeinsame Fällung der Hydroxide und/oder Oxidhydrate des Zirkons und der Legierungs- bzw. Stabilisatorzusätze aus im wesentlichen wässriger Lösung und die an sich bekannte Weiterverarbeitung des so erhaltenen Fällungsproduktes durch Filtrieren, Waschen, anschliessendes Trocknen und Kalzinieren erhalten.

Unter dem Begriff Hydroxide bzw. Oxidhydrate sind hierbei nicht nur die Verbindungen der exakten Zusammensetzung  $M^{n+}(OH)_n$  sondern alle jene Produkte zu verstehen, welche aus wässrigen Lösungen der entsprechenden Salze bei genügend hohem pH-Wert ausfallen und durch Erhitzen in die Oxide überführbar sind.

Ueberraschend wurde gefunden, dass auch Salze, insbesondere Halogenide, die mit Wasser sofort hydrolysieren, wie beispielsweise  $TiCl_4$  und  $TaCl_5$ , in im wesentlichen wässriger Lösung verarbeitet werden können, wenn sie zuvor mit einem mehrwertigen Alkohol aus der Gruppe Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, 1,2-Propandiol, oder einem Gemisch dieser Alkohole, umgesetzt werden. Bei dieser Umsetzung bildet sich eine klare Lösung, in der obengenannten Salze oder Halogenide vermutlich in komplexierter oder kolloidaler Form vorliegen. Die mit steigender Konzentration an gelöstem Metallsalz bzw. -halogenid beobachtete Zunahme der Viskosität deutet auf einen polymeren Charakter des gebildeten Produktes hin.

Vorzugsweise werden Mischungen mit einem Gehalt von 1 bis 20 Gew.% des Metallhalogenids in dem mehrwertigen Alkohol dadurch hergestellt, dass das Metallhalogenid unter starkem Rühren langsam zugegeben wird. Die bei der Zugabe freiwerdende Reaktionswärme kann dabei eine Kühlung erforderlich machen, um übermässigen Temperaturanstieg zu verhindern.

Die so erhaltenen Lösungen der hydrolyse-empfindlichen Metallsalze bzw. -halogenide können anschliessend mit Wasser verdünnt werden, ohne dass Hydrolyseprodukte ausfallen. Das Wasser wird vorzugsweise in einem Verhältnis von ungefähr 1:1 bis 1:3, besonders bevorzugt etwa 1:1, bei einer Temperatur zwischen 0 und 95 °C, vorzugsweise bei 20 °C, zugesetzt. Auch hierbei ist eine gewisse Wärmeentwicklung feststellbar.

Dieser Verdünnungsschritt dient dazu, die Viskosität der Lösungen herabzusetzen und den nachfolgenden Mischvorgang zu erleichtern. Die Verdünnung hat keinen Einfluss auf die Qualität des Produktes, erleichtert jedoch die Handhabung der Lösung und das exakte Einstellen der gewünschten Zusammensetzung.

Die gegebenenfalls mit Wasser verdünnte Lösung der Metallsalze bzw. -halogenide in dem mehrwertigen Alkohol wird dann mit einer wässrigen Lösung eines Zirkonsalzes vermischt. Diese Zirkonsalzlösung enthält gegebenenfalls weitere nicht hydrolyseempfindliche Metallsalze, welche Vorläufer von Oxiden sind, die als Legierungs- oder Stabilisatorzusätze für Zirkondioxid dem Stand der Technik angehören. Dazu gehören beispielsweise die Oxide von Magnesium, Aluminium, Scandium, Yttrium und seltenen Erden. Diese Zusätze werden vorzugsweise als Chloride in salzsaurer Lösung eingesetzt.

Als Zirkonsalz wird vorzugsweise Zirkonoxychlorid verwendet, besonders bevorzugt ist eine Lösung von Zirkonoxychlorid mit einem Gehalt von 15 bis 30 Gew.%, berechnet als  $ZrO_2$ . Die Vermischung erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von 10 bis 40 °C. Selbstverständlich ist es auch möglich, die nicht hydrolyseempfindlichen Salze ebenfalls über die Lösung mit dem mehrwertigen Alkohol einzubringen, diese Vorgehensweise bringt jedoch keine weiteren Vorteile.

Die so schliesslich erhaltene, im wesentlichen wässrige Lösung des Zirkonsalzes mit allen Legierungs- und Stabilisatorzusätzen ist stark sauer mit einem pH-Wert von typischerweise <1. Durch Zugabe einer basischen Lösung wird bei einem pH im Bereich von vorzugsweise 6 bis 12,5 das Produkt gefällt. Eine

Fällung im Bereich pH 6 bis 8 ist besonders bevorzugt. Besonders vorteilhaft wird der pH durch eine geeignete Mess- und Dosiereinrichtung während der Fällung soweit konstant gehalten, dass die Schwankungen nicht mehr als  $\pm 0,3$  betragen.

Als Base wird vorzugsweise Ammoniak oder Natriumhydroxid verwendet, besonders bevorzugt ist wässrige Ammoniaklösung.

Die saure Lösung des Zirkonsalzes mit allen Legierungs- und Stabilisatorzusätzen wird vorzugsweise unter gleichzeitiger Zugabe von Wasser und der basischen Lösung neutralisiert. So werden die Hydroxide bzw. Oxidhydrate als Vorläufer des Keramikpulvers homogen ausgefällt. Dies geschieht vorzugsweise in einem kontinuierlichen Prozess unter Verwendung eines Durchflussreaktors mit Dispergierrührwerk und Zufuhr der Lösungen mittels Dosierpumpen.

Die restlichen Schritte der Herstellung des erfindungsgemässen sinterfähigen Pulvers werden auf an sich bekannte Weise durchgeführt. Dazu wird die nach der Fällung vorliegende Dispersion zweckmässig filtriert, beispielsweise mit einer Filterpresse, der Filterkuchen solange gewaschen, bis keine Anionen der verwendeten Salze und, falls Natriumhydroxid als Base verwendet wurde, kein Natrium mehr im Waschwasser nachweisbar ist, und getrocknet. Der getrocknete Filterkuchen wird zerkleinert und bei  $600-1000^{\circ}\text{C}$  kalziniert.

Nach der Kalzination werden die gebildeten Agglomerate durch einen Mahlvorgang, beispielsweise eine Nassmahlung in einer Kugelmühle, aufgebrochen. Der so erhaltene Mahlschlücker wird vorzugsweise sprühtrocknet.

Eine bevorzugte Verwendung des erfindungsgemässen sinterfähigen Pulvers ist die Herstellung von gesinterten Teilen, die besonders hohe Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften stellen, insbesondere solche, die in feuchter oder aggressiver Atmosphäre oder längere Zeit bei höheren Temperaturen gebraucht werden.

Typische Beispiele sind Pumpenteile in der Chemie, Motortelle, Biokeramik usw.

Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen die Eigenschaften des erfindungsgemässen sinterfähigen Pulvers und der daraus erhältlichen Sinterprodukte sowie die Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens.

#### Beispiel 1

#### Herstellung von $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ -Pulvern

Die drei Legierungselemente wurden in gelöster Form entsprechend der gewünschten Zusammensetzung des Endproduktes (87,5 Gew.-%  $\text{ZrO}_2$ , 10 Gew.-%  $\text{TiO}_2$ , 2,5 Gew.-%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) gemischt. Dabei wurden die einzelnen Komponenten wie folgt in eine wässrige Lösung übergeführt:

a)  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$  wurde in Wasser gelöst. Die Konzentration der Lösung betrug 15 bis 25 Gew.-% an  $\text{ZrO}_2$ .

b)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  wurde mit verdünnter (ca. 20%) Salzsäure in eine Lösung von  $\text{YCl}_3$  übergeführt. Die Konzentration der Lösung war 10 bis 15 Gew.-% an  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

c)  $\text{TiCl}_4$  wurde durch Versetzen mit Ethylenglycol auf eine Konzentration von 8 bis 12 Gew.-% (berechnet als  $\text{TiO}_2$ ) verdünnt. Dabei wurde das  $\text{TiCl}_4$  in eine Form gebracht, die eine weitere Verdünnung mit Wasser ohne zu Hydrolysieren erlaubte. Die Lösung wurde gemischt und das Pulver aus der sauren Reaktionslösung bei Raumtemperaturen mit Ammoniaklösung oder NaOH-Lösung bei konstantem pH unter intensivem Rühren gefällt. Das gefällte Produkt wurde filtriert und chlorfrei bzw. chlor- und natriumfrei gewaschen, getrocknet und bei 650 bis  $750^{\circ}\text{C}$  kalziniert. Die entstandenen Agglomerate wurden durch Nassmahlung in einer Kugelmühle desagglomert. Das in einer Suspension vorliegende Pulver wurde mittels Sprühtrocknung entwässert.

Dieses gefällte Pulver hatte eine regelmässige submikrone Partikelgrössenverteilung und eine homogene chemische Zusammensetzung.

Kristallgrösse: 20 bis 30 nm

Spezifische Oberfläche (BET): 30 bis  $40 \text{ m}^2/\text{g}$

Die Verschiebung der Beugungslinien des monoklinen und/oder tetragonalen Zirkoniumdioxids bewies die Löslichkeit der verschiedenen Elemente im Kristallgitter des Zirkondioxids. Presskörper dieser Pulver wurden mit einer Aufheizgeschwindigkeit zwischen 3 und  $30 \text{ K/min}$ , einer Maximaltemperatur zwischen  $1200$  und  $1550^{\circ}\text{C}$  mit einer Haltezeit zwischen 5 Minuten und 10 Stunden gesintert. An den so erhaltenen Sinterkörpern wurden Dichte, Mikrohärte, Bruchzähigkeit  $K_{IC}$  nach Niihara und Biegefestigkeit bestimmt.

Die Bestimmung der Mikrohärtigkeit erfolgte an einem Durimet<sup>®</sup> Kleinhärteprüfer mit einem Diamanten nach Vickers bei einer Last von 100 g. Es wurde jeweils der Mittelwert aus 5 Messungen gebildet.

Für die Bestimmung der Bruchzähigkeit wurde ebenfalls ein Diamant nach Vickers verwendet, die Last betrug 31,25 kg für 5 Sekunden.

- 5 Ausserdem wurde die Umwandlung in die monokline Phase bei Behandlung mit Wasser von 250 °C im Autoklaven bei 3,8 MPa untersucht.

Die besten Ergebnisse wurden mit Aufheizraten von 3 bis 10 K/min und einer Haltezeit von 1 Stunde bei 1250 bis 1350 °C erreicht. Die mechanischen Eigenschaften der so erhaltenen Probekörper in Abhängigkeit von Sinter Temperatur und Aufheizgeschwindigkeit sind in Fig.1 bis 3 dargestellt.

- 10 Fig.1 zeigt die erreichte Dichte in % der theoretischen Dichte für Sinter Temperaturen von 1200 bis 1550 °C und Aufheizgeschwindigkeiten von 3, 10 und 30 K/min.

Fig.2 zeigt die unter den gleichen Bedingungen erreichten Härten und Fig.3 die Bruchzähigkeiten.

- Fig.4 zeigt die Umwandlung von der tetragonalen in die monokline Modifikation für Sinterkörper nach dem Stand der Technik (stabilisiert mit 3 mol%  $Y_2O_3$  Kurve a) und aus dem erfindungsgemässen Pulver (Kurve b). Aufgetragen ist der Anteil der monoklinen Phase gegen die Einwirkungszeit von Wasser bei 15 250 °C und 3,8 MPa. Das Produkt nach dem Stand der Technik ist bereits nach ca. 2 Stunden vollständig in die monokline Modifikation umgewandelt, während das erfindungsgemässe Produkt noch nach 16 Stunden praktisch vollständig in der tetragonalen Form vorliegt.

Die unter optimalen Sinterbedingungen erreichten mechanischen Eigenschaften lagen wie folgt:

- 20 Härte > 8 GPa

$K_{IC}$  > 8 MPa $\cdot\sqrt{m}$

Biegefestigkeit > 600 MPa

Die Gefügestruktur war regelmässig und die Korngrösse < 300 nm.

25

#### Beispiel 2

#### Herstellung eines $ZrO_2/TiO_2/Y_2O_3/Al_2O_3$ -Pulvers

30

Das Pulver von Beispiel 2 wurde analog wie im Beispiel 1 hergestellt, jedoch wurde noch  $Al_2O_3$  mitgefällt. Das Aluminium wurde dazu in Form einer salzsauren Lösung von  $AlCl_3$  gemeinsam mit  $YCl_3$  eingesetzt, die Fällung erfolgte mit NaOH-Lösung. Die Zusammensetzung des fertigen Pulvers war 67,5 Gew.%  $ZrO_2$ , 10 Gew.%  $TiO_2$ , 2,5 Gew.%  $Y_2O_3$  und 20 Gew.%  $Al_2O_3$ . Die Kristallitgrösse und die 35 Oberfläche entsprachen Beispiel 1. Die Probe wurde bei 1500 °C gesintert, um die maximale Dichte zu erreichen. Die Härte war > 12 GPa,  $K_{IC}$  > 7 MPa $\cdot\sqrt{m}$  und die Biegefestigkeit > 500 MPa. Die Stabilität in feuchter Atmosphäre war ebenfalls wesentlich besser als bei einer 3 mol% Y-TZP.

#### Beispiel 3

#### Herstellung eines $ZrO_2/TiO_2/Ta_2O_5$ -Pulvers

- 45 Analog zu Beispiel 1 wurde aus  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ,  $TiCl_4$  und  $TaCl_5$  ein Pulver aus 55 Gew.%  $ZrO_2$ , 10 Gew.%  $TiO_2$  und 35 Gew.%  $Ta_2O_5$  hergestellt und bei 1500 °C gesintert. Die Probekörper wiesen anschliessend eine Härte > 10 GPa und eine Bruchzähigkeit  $K_{IC}$  > 6 MPa $\cdot\sqrt{m}$  auf.

#### Ansprüche

1. Sinterfähiges Pulver aus Zirkondioxid, gegebenenfalls mit einem oder mehreren Oxiden der Gruppe Magnesium, Aluminium, Scandium, Yttrium und Seltene Erden, zur Herstellung von Körpern aus überwiegend tetragonaler Zirkonoxidkeramik, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver zu 50 bis 99,9 Gew.% aus 55 Zirkondioxid besteht, noch wenigstens ein Oxid des Titans und/oder Tantals enthält und sämtliche Fremdoxide im Kristallgitter des Zirkondioxids eingebaut sind.

2. Sinterfähiges Pulver nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Kristallgitter des Zirkondioxids die genannten Oxide in einer Menge von 90 bis 100% der maximalen Löslichkeit eingebaut

sind.

3. Sinterfähiges Pulver nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass im Kristallgitter des Zirkondioxids 0,1 bis 15 Gew.%  $\text{TiO}_2$  eingebaut ist.

4. Sinterfähiges Pulver nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass im Kristallgitter des Zirkondioxids 7,5 bis 12,0 Gew.%  $\text{TiO}_2$  und 2,5 bis 3,5 Gew.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  eingebaut sind.

5. Sinterfähiges Pulver nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass im Kristallgitter des Zirkondioxids 7,5 bis 12,0 Gew.%  $\text{TiO}_2$ , 2,5 bis 3,5 Gew.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und 5,0 bis 30,0 Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eingebaut sind.

6. Sinterfähiges Pulver nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass im Kristallgitter des Zirkondioxids 13,0 bis 40,0 Gew.%  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  eingebaut ist.

7. Sinterfähiges Pulver nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass im Kristallgitter des Zirkondioxids 13,0 bis 40,0 Gew.%  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  und 0,1 bis 5,0 Gew.%  $\text{MgO}$  eingebaut sind.

8. Sinterfähiges Pulver nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass im Kristallgitter des Zirkondioxids 0,1 bis 12,0 Gew.%  $\text{TiO}_2$  und 5,0 bis 20,0 Gew.%  $\text{CeO}_2$  eingebaut sind.

9. Sinterfähiges Pulver nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass im Kristallgitter des Zirkondioxids 0,1 bis 12,0 Gew.%  $\text{TiO}_2$  und 5,0 bis 10,0 Gew.%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  eingebaut sind.

10. Verfahren zur Herstellung eines sinterfähigen Pulvers nach Patentanspruch 1 durch Ausfällen, Filtrieren, Waschen, Trocknen und Kalzinieren, dadurch gekennzeichnet, dass man wenigstens ein Titan(IV)- und/oder Tantal(V)-halogenid mit wenigstens einem mehrwertigen Alkohol aus der Gruppe Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraäthylenglycol, 1,2-Propandiol umsetzt, anschliessend gegebenenfalls mit Wasser verdünnt und mit einer wässrigen Zirkonsalzlösung, welche gegebenenfalls ein Salz eines Metalls aus der Gruppe Magnesium, Aluminium, Scandium, Yttrium und Seltene Erden oder ein Gemisch solcher Salze enthält, vermischt und die gelösten Salze mit einer basischen Lösung als Hydroxide und/oder Oxidhydrate gleichzeitig ausfällt.

11. Verfahren nach Patentanspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Titan(IV)- und/oder Tantal(V)-halogenid  $\text{TiCl}_4$  und/oder  $\text{TaCl}_5$  eingesetzt wird.

12. Verfahren nach Patentanspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass als mehrwertiger Alkohol Ethylenglycol eingesetzt wird.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Patentansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass als wässrige Zirkonsalzlösung eine Zirkonoxychloridlösung mit einem Zirkongehalt von 15 bis 30 Gew.%, berechnet als  $\text{ZrO}_2$ , eingesetzt wird.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Patentansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Base Ammoniak eingesetzt wird.

15. Verfahren nach einem oder mehreren der Patentansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Base Natriumhydroxid eingesetzt wird.

16. Verfahren nach einem oder mehreren der Patentansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Fällungsreaktion bei einem pH im Bereich von 6 bis 12,5 durchgeführt wird.

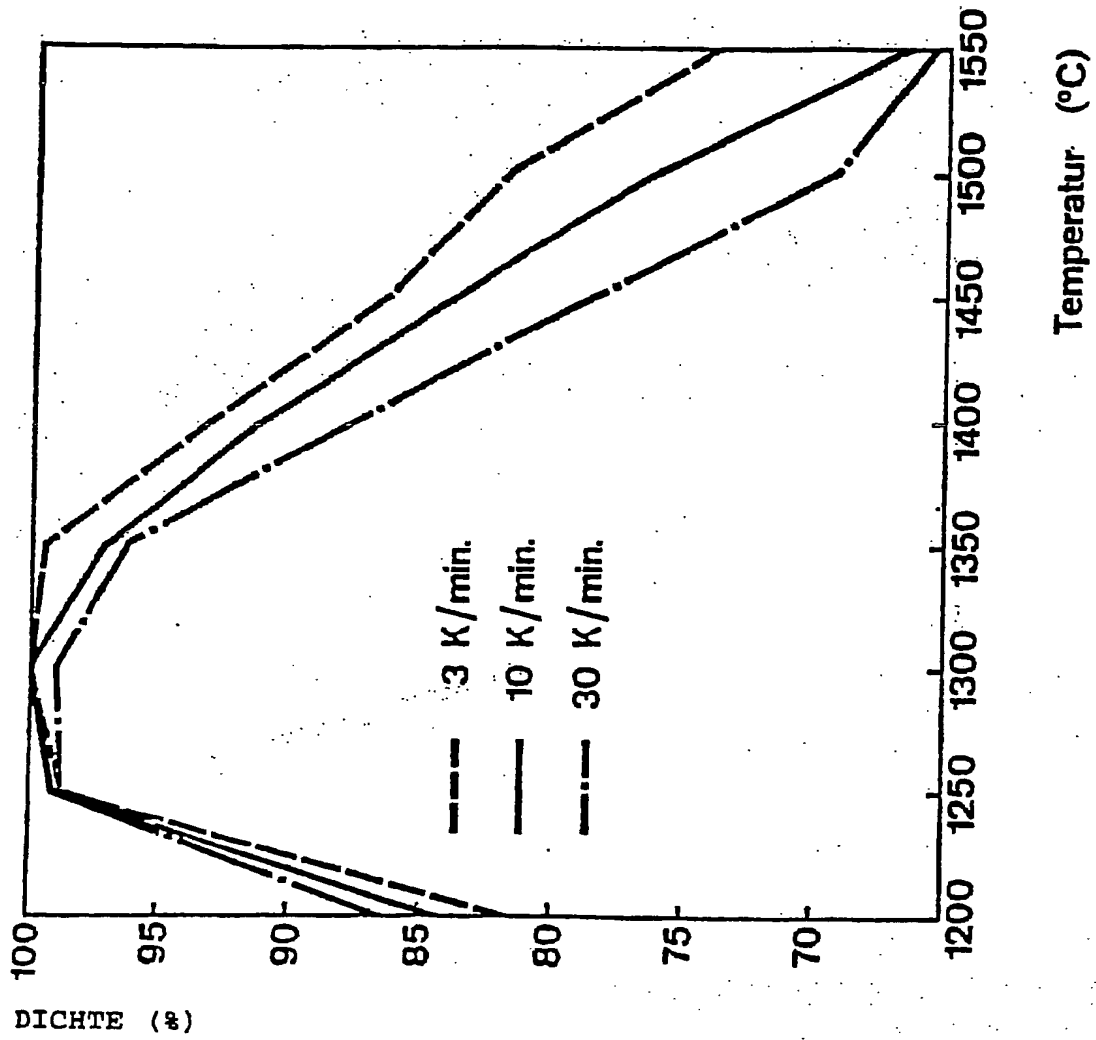
17. Verfahren nach einem oder mehreren der Patentansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Fällungsreaktion bei einem pH im Bereich von 6 bis 8 durchgeführt wird.

18. Verfahren nach einem oder mehreren der Patentansprüche 10 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass der pH während der Fällungsreaktion innerhalb eines Intervalls von  $\pm 0,3$  konstant gehalten wird.

19. Verwendung des sinterfähigen Pulvers nach Patentanspruch 1 zur Herstellung von gesinterten Formkörpern aus tetragonaler oder teilstabilisierter Zirkonoxidkeramik.

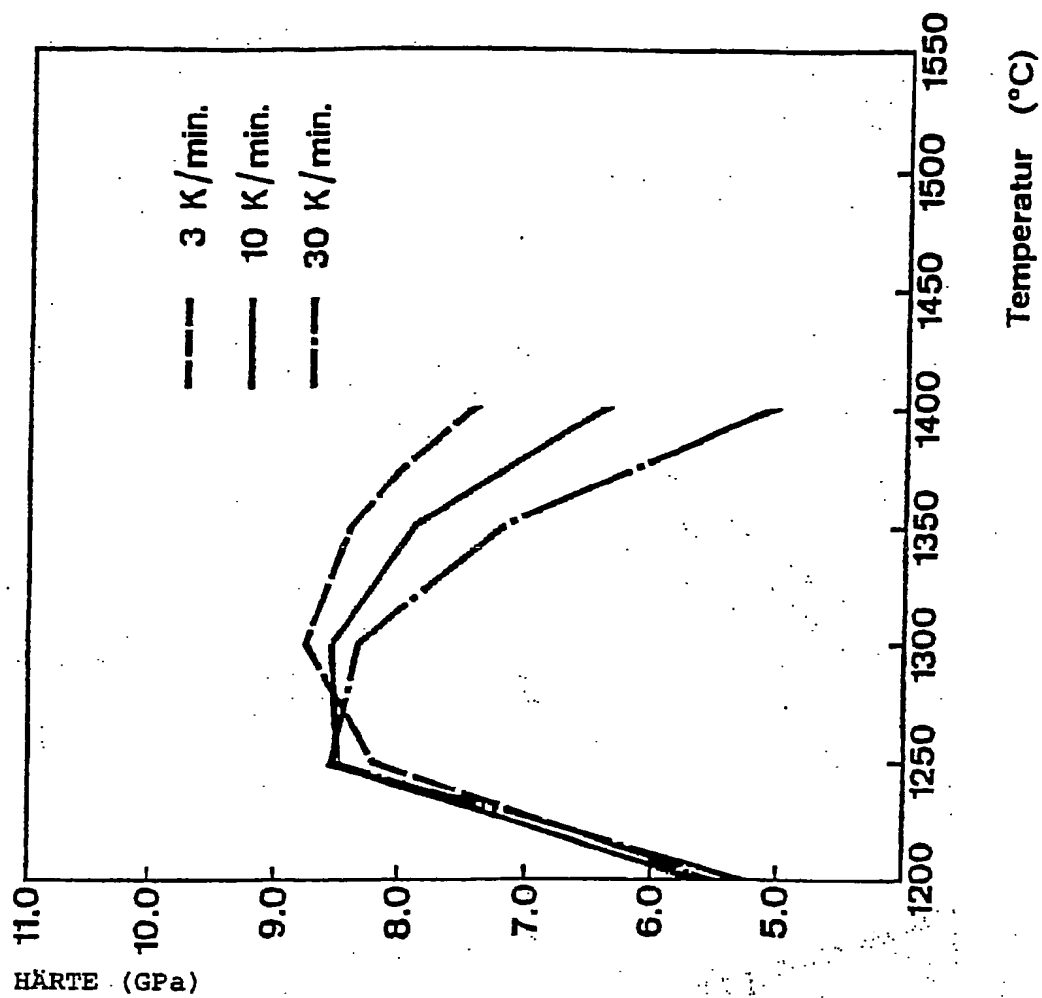
EPAA-39024.9

Fig. 1



EPAA-39024.9

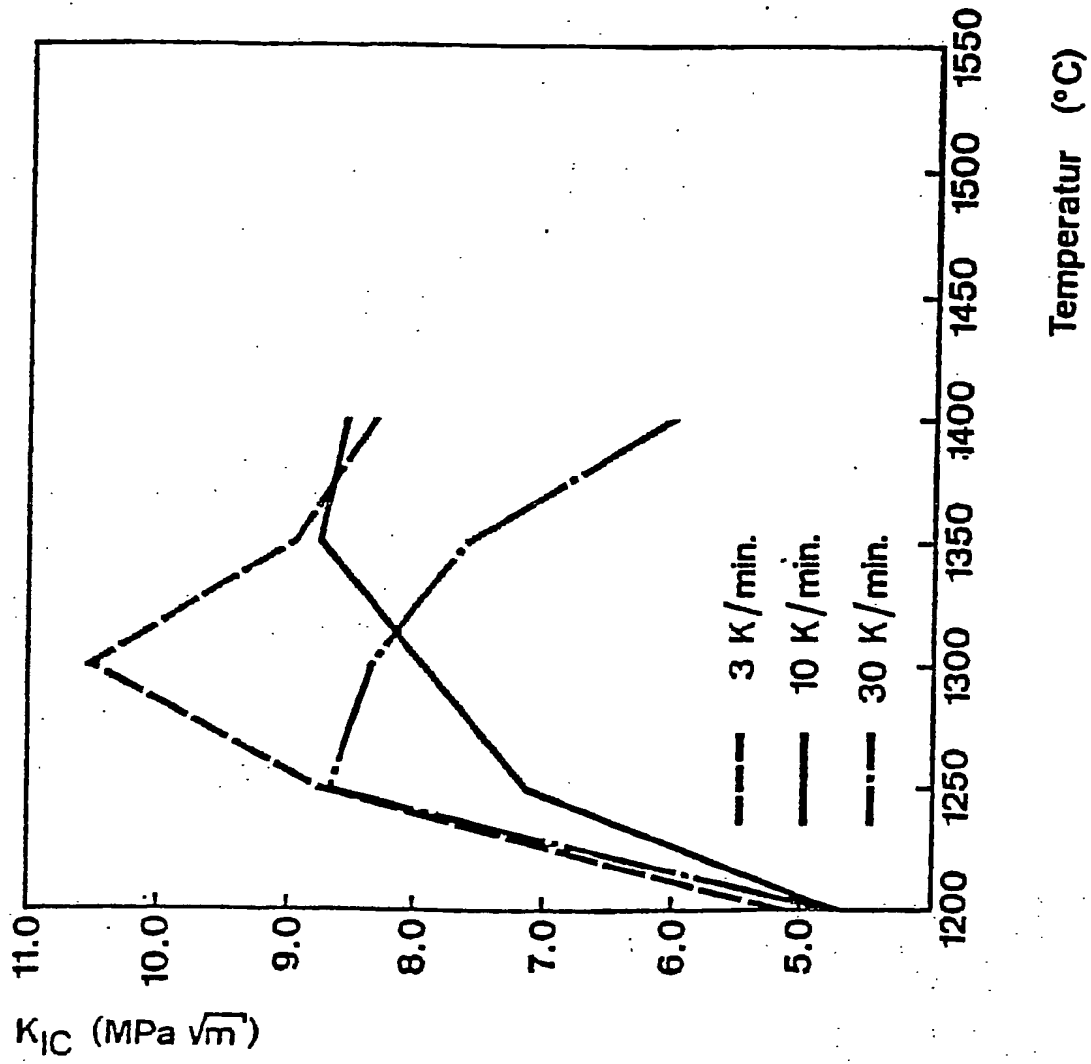
Fig. 2





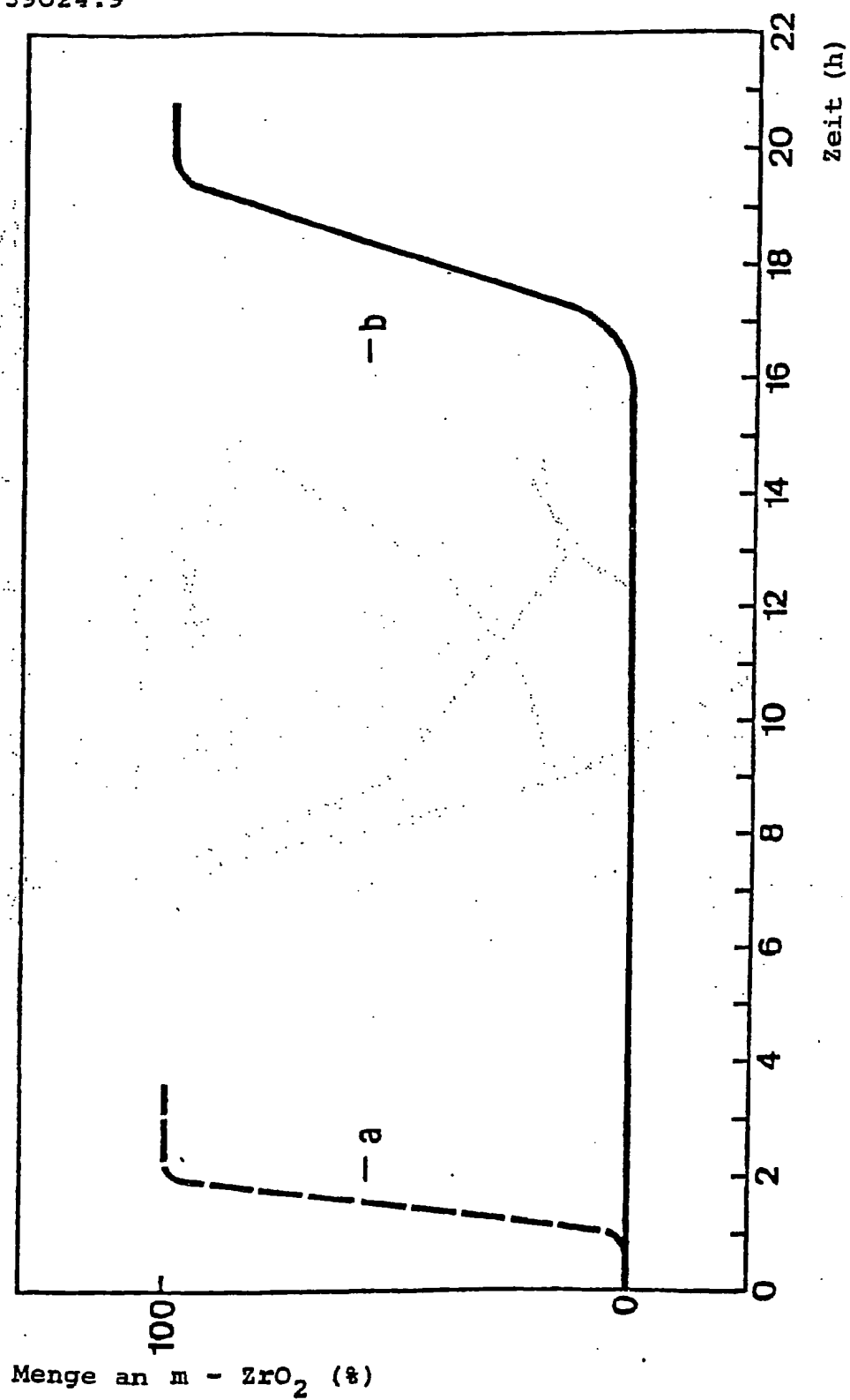
EPAA-39024.9

Fig. 3



EPAA-39024.9

Fig. 4





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 10 6639

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	
X	EP-A-0 115 148 (NGK INSULATORS LTD) * Seite 37, Anspruch 1; Seiten 12,13 *	1,6,7, 19	C 01 G 25/02 C 04 B 35/48 C 04 B 35/49
P,X	EP-A-0 354 573 (W.R. GRACE & CO.) * Seite 6, Ansprüche 1-4 *	1,3,8, 19	
P,X	US-A-4 886 768 (TSENG-YING TIEN) * Spalte 3 *	1,6,7, 19	
A	* Spalten 3,4, Beispiele 1,2 *	10,11, 14	
A	FR-A-2 106 033 (UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY) * Seiten 21,22 *	10	
A	EP-A-0 251 432 (MORTON THIOKOL) * Spalten 3,4 *	10,11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL.5)
			C 01 G C 04 B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 09-08-1990	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		Prüfer LIBBERECHT-VERBEECK E.M.	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	